

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-245372

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|-----|--------|
| B 0 1 J 23/26            |         | 8017-4G |     |        |
| B 0 1 D 53/36            | 1 0 2 B | 9042-4D |     |        |
| B 0 1 J 23/34            | A       | 8017-4G |     |        |
| 23/58                    | A       | 8017-4G |     |        |
| 23/76                    | A       | 8017-4G |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数3(全 18 頁) 最終頁に続く

|             |                |                |  |
|-------------|----------------|----------------|--|
| (21)出願番号    | 特願平4-20304     | (71)出願人        | 590000455<br>財団法人石油産業活性化センター<br>東京都港区麻布台2丁目3番22号 |
| (22)出願日     | 平成4年(1992)2月5日 | (74)上記1名の代理人   | 弁理士 牧野 逸郎  |
| (31)優先権主張番号 | 特願平3-262717    | (71)出願人        | 000001144<br>工業技術院長<br>東京都千代田区霞が関1丁目3番1号         |
| (32)優先日     | 平3(1991)9月12日  | (74)上記1名の指定代理人 | 工業技術院化学技術研究所<br>長 (外1名)                          |
| (33)優先権主張国  | 日本(JP)         | (71)出願人        | 000105567<br>コスモ石油株式会社<br>東京都港区芝浦1丁目1番1号         |
| (31)優先権主張番号 | 特願平3-326371    |                |  |
| (32)優先日     | 平3(1991)11月13日 |                |  |
| (33)優先権主張国  | 日本(JP)         |                |  |
| (31)優先権主張番号 | 特願平4-18545     |                |  |
| (32)優先日     | 平4(1992)1月7日   |                |  |
| (33)優先権主張国  | 日本(JP)         |                |  |

最終頁に続く

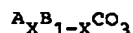
(54)【発明の名称】 窒素酸化物接触還元用触媒

(57)【要約】

【目的】工場、自動車等から排出される排ガスに含まれる有害な窒素酸化物を酸素の存在下において効率よく接触還元することができる触媒を提供するにある。

【構成】一般式

【化1】

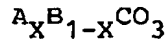


(式中、AはLa、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu及びGdよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn及びAgよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、CはMn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru及びPtよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 \leq x \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物が固体酸担体に担持されてなり、炭化水素及び/又は含酸素化合物を還元剤として用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式

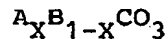
【化1】



(式中、AはLa、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu及びGdよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn及びAgよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、CはMn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru及びPtよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 \leq X \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物が固体酸担体に担持されてなることを特徴とする炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒。

【請求項2】一般式

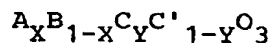
【化2】



(式中、AはLa、Y及びCeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn及びAgよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、CはMn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru及びPtよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 \leq X \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物が固体酸担体に担持されてなることを特徴とする炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒。

【請求項3】一般式

【化3】



(式中、AはLa又はCeを示し、BはBa、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn又はAgを示し、CはMn又はCoを示し、C'はFe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPtを示し、 $0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物が固体酸担体に担持されてなることを特徴とする炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は窒素酸化物接触還元用触媒に関し、詳しくは、工場、自動車等から排出される排ガスの中に含まれる有害な窒素酸化物を還元除去する際に用いて好適な炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元

剤として使用する窒素酸化物接触還元用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、排ガス中に含まれる窒素酸化物は、窒素酸化物を酸化した後、アルカリに吸収させる方法や、アンモニア、水素、一酸化炭素、炭化水素等の還元剤を用いて、窒素に変換する方法等によつて除去されている。しかしながら、前者の方法によれば、生成するアルカリ廃液を処理して、公害の発生を防止する方策が必要である。他方、後者の方法によれば、還元剤としてアンモニアを用いるときは、これが排ガス中のイオウ酸化物と反応して塩類を生成し、その結果、触媒の還元活性が低下する問題がある。また、水素、一酸化炭素、炭化水素等を還元剤として用いる場合でも、これらが低濃度に存在する窒素酸化物よりも高濃度に存在する酸素と反応するため、窒素酸化物を低減するためには多量の還元剤を必要とするという問題がある。

【0003】このため、最近では、還元剤の不存在下に窒素酸化物を触媒にて直接分解する方法も提案されているが、しかし、従来知られているそのような触媒は、窒素酸化物分解活性が低いために実用に供し得ないという問題がある。また、炭化水素や含酸素化合物を還元剤として用いる新たな窒素酸化物接触還元用触媒として、H型ゼオライトやCuイオン交換ZSM-5等が提案されている。特に、H型ZSM-5 ( $SiO_2 / Al_2O_3$ 、モル比=30~40)が最適であるとされている。しかしながら、このようなH型ZSM-5でも、未だ十分な還元活性を有するものとはいえず、より高い還元活性を有する窒素酸化物接触還元用触媒が望まれている。

【0004】

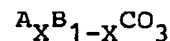
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したような事情に鑑みてなされたものであつて、その目的とするところは、炭化水素や含酸素化合物を還元剤として用いる場合に、酸素の共存下において窒素酸化物が炭化水素や含酸素化合物と選択的に反応するため、多量の還元剤を用いることなく、排ガス中の窒素酸化物を効率よく還元することができる窒素酸化物接触還元用触媒を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明による炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒は、一般式

【0006】

【化4】



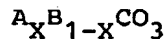
【0007】(式中、AはLa、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu及びGdよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn及びAgよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Cは

Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru及びPtよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 \leq X \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物がゼオライト、メタロシリケート、結晶性ケイ酸リン酸アルミニウム(SAPO)、結晶性リン酸アルミニウム(ALPO)、結晶性リン酸金属アルミニウム(MAPO)、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカーアルミナ等の固体酸担体に担持されてなることを特徴とする。

【0008】請求項2記載の発明による炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒は、一般式

【0009】

【化5】

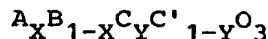


【0010】(式中、AはLa、Y及びCeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、BはNa、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn及びAgよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、CはMn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru及びPtよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 \leq X \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物がゼオライト、メタロシリケート、結晶性ケイ酸リン酸アルミニウム(SAPO)、結晶性リン酸アルミニウム(ALPO)、結晶性リン酸金属アルミニウム(MAPO)、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカーアルミナ等の固体酸担体に担持されてなることを特徴とする。

【0011】請求項3記載の発明による炭化水素及び／又は含酸素化合物を還元剤として用いる窒素酸化物接触還元用触媒は、一般式

【0012】

【化6】



【0013】(式中、AはLa又はCeを示し、BはBa、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn又はAgを示し、CはMn又はCoを示し、C'はFe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPtを示し、 $0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物がゼオライト、メタロシリケート、結晶性ケイ酸リン酸アルミニウム(SAPO)、結晶性リン酸アルミニウム(ALPO)、結晶性リン酸金属アルミニウム(MAPO)、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカーアルミナ等の固体酸担体に担持されてなることを特徴とする。

【0014】本発明における固体酸担体とは、触媒が使

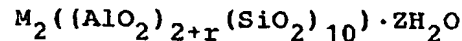
用される温度領域において固体酸性を示す担体をいう。固体酸性の確認は、アンモニアを用いた昇温脱離法や、アンモニア又はピリジンを用いる in situ FTIR (フーリエ変換赤外線吸収スペクトル) 法によりなされる。固体酸担体としては、次に示すゼオライト系固体酸担体や酸化物系固体酸担体等がある。

【0015】ゼオライト系固体酸担体は、Na-モルデナイト、Na-ZSM-5、Na-USY (USY: ウルトラスティブル又は超安定Y型ゼオライト)、ゼオライト中のアルミニウムの一部又は全部を他の金属元素、特に、鉄、ガリウム、亜鉛、ランタン、銅、モリブデン、クロム、ゲルマニウム、チタン、ホウ素等にて置換されたメタロシリケート等、耐熱性にすぐれるゼオライトを硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩の水溶液又は硫酸等の酸で処理して、ゼオライト中のアルカリ金属の一部又は全部をアンモニウムイオン又は水素イオンにてイオン交換することによつて得ることができる。アンモニウムイオンでイオン交換する方法による場合は、最後に焼成処理を必要とする。

【0016】ゼオライト系固体酸担体の一例として、例えば、次式

【0017】

【化7】

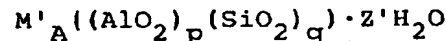


【0018】で表わされるモルデナイト型ゼオライトを酸処理して得られる酸型モルデナイトであつて、 $SiO_2 / Al_2O_3$ 、モル比が13~20であり、且つ、 $SiO_2 / H_2O$ 、モル比が25~200である酸型モルデナイトを挙げることができる。但し、上式中、Mはアルカリ金属イオンを示し、rはゼオライトの合成条件により変動する値である。

【0019】また、ゼオライト系固体酸担体の他の一例として、例えば、次式

【0020】

【化8】



【0021】で表わされるゼオライト中のイオンMの一部又は全部をチタンイオン( $Ti^{4+}$ )、ジルコニウムイオン( $Zr^{4+}$ )又はスズイオン( $Sn^{4+}$ )にて交換して得られるゼオライトを挙げることができる。但し、上式中、M'はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又は水素イオンを示し、 $nA = p$  (nはイオンMの価数である。)、 $q/p \geq 5$ である。

【0022】酸化物系固体酸担体としては、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $TiO_2 / SO_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $ZrO_2 / SO_3$ 等の単一金属酸化物や、 $SiO_2 / Al_2O_3$ 、 $TiO_2 / Al_2O_3$ 、 $TiO_2 / ZrO_2$ 等の複合酸化物等が挙げられる。これらの中では、耐熱

性の点から、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2/Al_2O_3$ が好ましい。

【0023】固体酸担体の他の例としては、ゼオライト類似の多孔構造又は層状構造を有する一種の結晶性リン酸アルミニウム（ALPO）や、その近縁物質である結晶性ケイ酸リン酸アルミニウム（SAPO）、ALPOのリン又はリン-アルミニウムの一部をチタン、鉄、マグネシウム、亜鉛、マンガン、コバルト等の金属で置換した結晶性リン酸金属アルミニウム（MAPO）等を挙げることができる。

【0024】ALPO型のリン酸塩は、上記のリン酸源及び金属源と、シリカ、シリカゾル、ケイ酸ナトリウム等のなかから選ばれた所望の組合せに、アミン、第四級アンモニウム等の所謂テンプレートを混合した原料から、ゼオライトを合成する場合と類似した条件下で、水熱合成法によつて調製することができる。ゼオライトを合成する場合との主な相違点は、一般に、より高温（概ね150℃以上）でpH酸性領域で合成されることである。

【0025】ALPOタイプのリン酸塩の組成は、一般に、 $Al_2O_3 \cdot (0.8 \sim 1.2) \cdot P_2O_5 \cdot nH_2O$ で表わされる。また、SAPO又はMAPOの場合においては、置換するシリカ及び金属の最大量は、アルミニウム及びリンの総量の約1/10程度であるが、本発明においては、必ずしもこの組成範囲に入っていないもの、即ち、非晶質を含んでいるものを使用してもよい。

【0026】水熱合成法により得られるALPO型のリン酸塩を担体として使用する場合は、一般に、水洗、乾燥した後、空气中で焼成して、残存しているテンプレートを焼却除去したものが使用される。本発明による触媒は、例えば、次に示す（1）、（2）又は（3）の方法によつて調製することができる。

（1）固体酸担体を分散させたスリラー中に、La、Ce、Y、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Na、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn、Ag、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPtの硝酸塩等の水溶性塩や、これらのアルコキシドのアルコール溶液を投入し、これらを中和或いは加水分解させるか、又はスプレードライ法やフリーズドライ法等によつて、固体酸担体にこれらの複合金属種の水酸化物等のペロブスカイト化合物の前駆体を担持させ、次いで、濾過、水洗、リバルブを繰り返した後、乾燥し、焼成する。

（2）固体酸担体と別途調製したペロブスカイト化合物とを遊星ミル等によつて十分に湿式粉碎混合する。

（3）固体酸担体の水溶性塩又は水酸化物等の前駆体と、La、Ce、Y、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Na、K、Bi、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn、Ag、Mn、Co、Fe、Ni、C

r、Cu、V、Mo、W、Ta、Li、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPtの硝酸塩等の水溶性塩やアルコキシドのアルコール溶液とを均質に混合した溶液を中和又は加水分解させる方法等によつて沈殿物を生成させ、次いで、この沈殿物を濾過、水洗、リバルブを繰り返した後、乾燥し、焼成する。

【0027】以上の方法において、ペロブスカイト化合物の生成温度は低い方が好ましい。その理由は、その生成温度が低い程、大きな比表面積を有するペロブスカイト化合物が得られ、固体酸担体とペロブスカイト化合物を構成する元素との反応により固体酸担体の固体酸性が変質したり、ペロブスカイト化合物の生成量の低下により触媒の活性が低下したりすることを回避することができるからである。

【0028】従つて、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 等のようにペロブスカイト化合物を構成する元素との反応性が高い固体酸担体を用いる場合に於ては、固体酸担体を構成する元素とペロブスカイト化合物を構成する元素との均質性を高める（3）の方法は好ましくない。一般的には、（1）の方法が好ましいが、（2）の方法によつてもかなり高い活性を示す触媒を得ることができる。

【0029】ペロブスカイト化合物の好適な担持量は、このペロブスカイト化合物と固体酸担体との総重量に対して、0.1～60重量%であり、より好適な担持量は、5～50重量%である。ペロブスカイト化合物の担持量が60重量%を越えても、そのような増量に応じた添加効果が得られないばかりでなく、酸素が共存する反応系においては、酸素による炭化水素や含酸素化合物の消耗が多くなる。一方、担持量が0.1重量%よりも少ないときは、触媒の還元活性を十分に向上させることができない。

【0030】本発明による触媒は、従来、知られている成形方法によつて、ハニカム状、球状等の種々の形状に成形することができる。この成形の際に、成形助剤、成形体補強体、無機繊維、有機バインダー等を適宜配合してもよい。また、予め成形された基材上にウオツシユコート法等によつて被覆担持させることもできる。更に、従来、知られているその他の触媒の調製法によることもできる。

【0031】本発明の実施において、還元剤として使用する炭化水素の具体例としては、気体状のものとして、メタン、エタン、ブチレン等の炭化水素ガスが、液体状のものとして、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の単一成分系の炭化水素や、ガソリン、灯油、軽油、重油等の鉱油系炭化水素等が挙げられる。特に好適な炭化水素としては、アセチレン、メチルアセチレン、1-ブチン等の低級アルキン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン等の低級アルケン、ブタジエン、イソブレン等の低級ジエン、プロパン、ブタン等の低級アルカ

ン等が挙げられる。

【0032】炭化水素の好適な添加量は、その種類によつて異なるが、窒素酸化物に対するモル比にて0.1~2程度である。0.1未満であるときは、十分な還元活性を得ることができず、他方、モル比が2を越えるときは、未反応の炭化水素の排出量が多くなるために、これを回収するための後処理が必要となる。また、本発明の実施において還元剤として使用する含酸素化合物とは、酸素元素を分子内に有する有機化合物のことである。その具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、

【0033】上記炭化水素及び含酸素化合物は、それぞれ一種を単独で用いてもよく、必要に応じて二種以上併用してもよい。また、炭化水素と含酸素化合物とを一種又は二種以上併用するようにしてもよい。尚、排ガス中に存在する燃料等の未燃焼物乃至不完全燃焼生成物、即ち、炭化水素類やバティキュレート類等も還元剤として有効であり、これらも本発明における炭化水素に含まれる。このことから、見方を変えれば、本発明による触媒は、排ガス中の炭化水素類やバティキュレート類等の減少或いは除去触媒としても有用であるといえることができる。

【0034】上記還元剤が窒素酸化物に対して選択的還元反応を示す温度は、含酸素化合物<アルキン<アルケン<芳香族系炭化水素<アルカンの順に高くなる。また、同系の炭化水素においては、炭素数が大きくなるに従つて、その温度は低くなる。本発明による触媒が窒素酸化物に対して還元活性を示す最適な温度は、使用する還元剤や触媒種により異なるが、通常、100~800℃である。この温度領域においては、空間速度(SV)500~100000程度で排ガスを流通させることが好ましい。本発明において特に好適な温度領域は200~600℃である。

【0035】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

#### (1) 触媒の調製

##### 実施例1

硝酸ランタン6水和物( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 101.05g、酢酸マンガ4水和物( $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ac}=\text{CH}_3\text{COO}$ 、以下、同じ。)) 28.60g、硝酸ストロンチウム( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) 74.08g及び硝酸コバルト6水和物( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot$

6 $\text{H}_2\text{O}$ ) 135.83gを水500mlに溶解させて、水溶液を調製した。

【0036】この水溶液に十分に攪拌しながら、濃度121g/lの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを10とした。沈殿反応終了後、18時間攪拌を続けて、熟成を行なった。その後、濾過、水洗、リバルブを濾液の導電率がリバルブ用水とほぼ同じになるまで繰り返した。得られた濾過ケーキを120℃で18時間乾燥し、次いで、700℃で3時間焼成した。

10 【0037】得られた焼成物のX線回折の結果、ペロブスカイト結晶相が生成していることが確認された。また、この焼成物のBET法による比表面積(以下の比表面積の測定も同法による。)は23.7 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ )。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、硫酸法酸化チタン工程から得たメタチタン酸( $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を600℃で3時間焼成して得た活性酸化チタン(比表面積104.2 $\text{m}^2/\text{g}$ )100gとの混合物に水100gを加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整して、ウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25mmピツチのコージユライト社製のハニカム(以下、このハニカムを単にハニカムと称する。)に塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-1)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.116gであつた。

##### 実施例2

硝酸ランタン6水和物89.5gと酢酸マンガ4水和物50.66gを用いて、実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物( $\text{LaMnO}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は29.1 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

30 【0038】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと住友化学社製の $\gamma$ -アルミナ(A-11)100gとの混合物に水を100g加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-2)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.094gであつた。

##### 実施例3

硝酸ランタン6水和物71.60g、硝酸鉛( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) 13.69g及び酢酸マンガ4水和物50.66gを混合し、800℃で3時間焼成した以外は、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.4}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は23.7 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

40 【0039】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと住友化学社製の $\gamma$ -アルミナ(A-11)100gとの混合物に水100g加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-3)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.117gであつた。

##### 実施例4

50

硝酸ランタン6水和物88.07g及び硝酸コバルト6水和物( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )59.19gを混合し、800℃で3時間焼成した以外は、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{LaCoO}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は17.4 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

【0040】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)100gとの混合物に水100gを加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作

サンプル(A-4)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.113gであつた。

#### 実施例5

硝酸セリウム6水和物( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )70.65g、硝酸バリウム( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )10.63g及び硝酸コバルト6水和物59.19gを用い、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{Ce}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は23.0 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

【0041】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)との混合物に水100gを加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-5)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.130gであつた。

#### 実施例6

硝酸ランタン6水和物90.84g、酢酸マンガン4水和物25.71g及び四塩化チタン水溶液(Tiとして14.82g/100ml濃度の水溶液)339.0mlを用い、実施例1と同様の方法により、ペロブスカイト化合物( $\text{LaMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は25.3 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

【0042】このようにして得たペロブスカイト化合物10gと日本アロジル社製シリカーアルミナ(COK-84)100gとの混合物に水100gを加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-5)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.098gであつた。

#### 実施例7

(ペロブスカイト化合物の調製)白水化学工業社製のLaエトキシドのエタノール溶液( $\text{La}_2\text{O}_3$ として73g/l濃度の溶液)100.0ml、同社製のBaエトキシドのエタノール溶液( $\text{BaO}$ として79g/l濃度の溶液)21.74ml、同社製のNiエトキシドのエタノール溶液( $\text{NiO}$ として67g/l濃度の溶液)49.95ml及びCoエトキシドのエタノール溶液( $\text{CoO}$ として91g/l濃度の溶液)9.22mlを混合し、十分に攪拌しながら、これに1重量%のアンモニア水溶液を徐々に滴下し、加水分解させた。

【0043】次いで、これを均一に混合しながら蒸発乾

固させ、600℃で3時間焼成して、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は36.9 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

(SAPO-34の調製)水129.6gに攪拌しながら細かく砕いたアルミニウムイソプロポキシド90.7gを少量ずつ加え、均一になるまで攪拌混合した。この混合液に85%リン酸水溶液51.3gを滴下し、均一になるまで攪拌混合した後、更に50%シリカゾル16.0gを加え、均一になるまで十分に攪拌混合した。

【0044】次いで、水酸化テトラエチルアンモニウム81.6gを加え、十分に攪拌混合した。この混合物をオートクレーブに仕込み、200℃で24時間反応させた後、生成物を濾過分離し、更に水洗、乾燥した後、500℃で3時間、空気中で焼成して、SAPO-34を得た。このSAPO-34は、Si、Al及びPをそれぞれ9.5重量%、18.0重量%及び19.0重量%含有するものであつた。

【0045】このようにして得たペロブスカイト化合物25gと上記SAPO-34の100gとの混合物に水100gを加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-7)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.138gであつた。

#### 実施例8

硝酸ランタン6水和物101.05g、硝酸ストロンチウム( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ )74.08g、硝酸コバルト6水和物135.83g及び硝酸第一鉄6水和物( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )33.60gを混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は21.6 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

【0046】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと住友化学社製のγ-アルミナ(A-11)100gとの混合物に水100gを加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-8)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.098gであつた。

#### 実施例9

硝酸ランタン6水和物202.10g、硝酸亜鉛6水和物( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )28.41g、硝酸コバルト6水和物135.83g及び硝酸第二銅3水和物( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )28.19gを混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、17.3 $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

【0047】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと住友化学社製γ-アルミナ(A-11)100gとの混合物に水を100g加えてスラリーを得、これ

をハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-9)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.083gであつた。

#### 実施例10

硝酸ランタン6水和物202.10g、硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)19.82g、硝酸コバルト6水和物135.83g及び硝酸ジルコニウム5水和物(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·5H<sub>2</sub>O)69.87gを混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.8</sub>Ag<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、17.3m<sup>2</sup>/gであつた。

【0048】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと住友化学社製γ-アルミナ(A-11)100gとの混合物に水100gを加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-10)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.097gであつた。

#### 実施例11

(ペロブスカイト化合物の調製) 硝酸ランタン6水和物101.05g、硝酸ストロンチウム74.08g、硝酸コバルト6水和物135.83g及び硝酸クロム(Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)27.79gを混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、20.3m<sup>2</sup>/gであつた。

(ALPO-5の調製) 85%リン酸69.2gと水178gとの混合物に擬ペーマイト粉末(アルミナ67%及び酢酸9.5%を含む)45.8gを少量ずつ加え、均一になるまで攪拌混合した。この液にトリプロピルアミン43.8gを加え、均一になるまで攪拌混合した。この混合物をオートクレーブに仕込み、150℃で70時間攪拌反応させた後、生成物を濾過分離し、水洗、乾燥した。この後、500℃で3時間空気中で焼生して、ALPO-5を得た。このALPO-5は、Al及びPをそれぞれ18.0重量%及び22.0重量%含有する組成のものであつた。

【0049】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと上記ALPO-5の100gのとの混合物に水100gを加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-11)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.104gであつた。

#### 実施例12

(ペロブスカイト化合物の調製) 硝酸ランタン6水和物101.05g、硝酸ストロンチウム74.08g、硝酸コバルト6水和物135.83g及び五塩化ニオブ塩酸水溶液(Nbとして50g/l濃度の塩酸水溶液)216.81mlを混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、18.50

9m<sup>2</sup>/gであつた。

(MAPO-5の調製) 酢酸第一マンガン4.9gと酢酸第二銅4.1gとを水129gに溶解した液に、攪拌しながら細かく砕いたアルミニウムイソプロポキシド56.3gを少量ずつ加え、均一になるまで攪拌混合した。

【0050】この液に、85%リン酸55.4g、ジエチルエタノールアミン56.3g及び水55.5gからなる混合物を攪拌しながら少量ずつ加え、均一になるまで攪拌混合した。この液をオートクレーブに仕込み、200℃で25時間反応させた後、生成物を濾過分離し、水洗、乾燥した。この後、500℃で3時間空気中で焼成してMAPO-5を得た。このMAPO-5は、Al、P、Mn及びCuをそれぞれ19.0重量%、19.0重量%、2.8重量%及び4.4重量%含有する組成のものであつた。

【0051】このようにして得たペロブスカイト化合物25gと上記MAPO-5の100gとの混合物に水100gを加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-12)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.116gであつた。

#### 実施例13

実施例1において、活性酸化チタンに代えて、水酸化ジルコニウムを600℃で3時間焼成して得た酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>、比表面積148.3m<sup>2</sup>/g)を用いた以外は、実施例1と同様にして、試作サンプル(A-13)を得た。このときの触媒の担持量は1cc当たり0.139gであつた。

#### 実施例14

(ペロブスカイト化合物の調製) 硝酸ランタン6水和物88.07g、硝酸ストロンチウム10.76g及び酢酸コバルト4水和物50.66gを500mlの水に溶解させて水溶液を調製した。この水溶液に十分に攪拌しながら、濃度121g/lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、液のpHを10とした。沈殿反応終了後、18時間攪拌を続け、熟成を行なつた。その後、濾過、水洗、リバルブを濾液の導電率がリバルブ用水とほぼ同じになるまで繰り返した後、得られた濾過ケーキを120℃で18時間乾燥させた。

【0052】この乾燥物を粉碎し、これにシユウ酸バナジル水溶液(Vとして100g/l濃度の水溶液)25.90mlを加え、十分に混練した後、蒸発乾固させ、120℃で18時間乾燥させ、次いで、850℃で3時間焼成して、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、12.8m<sup>2</sup>/gであつた。

(シリカー-ジルコニアの調製) 日産化学社製のシリカゾルO型(SiO<sub>2</sub>として20重量%濃度)100.0gと塩化ジルコニウム(ZrCl<sub>4</sub>)97.20gを攪拌しながら、十分に混合し、水にて総量を500mlとした。この液に121g/l濃度の水酸化ナトリウム水溶液を滴

下し、pHを10とした。沈殿反応終了後、18時間攪拌を続け、その後、濾過、水洗、リバルブを繰り返して、濾過ケーキを得た。この濾過ケーキを120℃で18時間乾燥し、3時間焼成した。得られたシリカ-ジルコニアの比表面積は297m<sup>2</sup>/gであつた。

【0053】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと上記シリカ-ジルコニア100gとの混合物に水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整して、ウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-14)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.127gであつた。

#### 実施例15

(ペロブスカイト化合物の調製) 実施例14において、シウ酸バナジル水溶液に代えて、モリブデン酸アンモニウムのアンモニア性水溶液(MoO<sub>3</sub>として25g/l濃度の水溶液)280.22mlを用いた以外は、実施例14と同様にして、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.4</sub>, Sr<sub>0.4</sub>, Co<sub>0.2</sub>, Mo<sub>0.2</sub>, O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、11.4m<sup>2</sup>/gであつた。

(Zr-モルデナイトの調製) 日本化学社製のNaモルデナイト(NM-100P)100gを硝酸ジルコニル水溶液(ZrO<sub>3</sub>として100g/l濃度の水溶液)に浸漬し、攪拌しながら70℃に1時間保持し、NaをZrとイオン交換させた。濾過、水洗して得たゼオライトケーキを乾燥させた後、650℃で4時間焼成した。このゼオライト(Zr-モルデナイト)のZr含有量は3.3重量%であり、また、比表面積は391m<sup>2</sup>/gであつた。

【0054】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと上記Zr-モルデナイト100gとの混合物に水を100gを加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、皿に、水で粘度調整して、ウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-15)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.135gであつた。

#### 実施例16

実施例14において、シウ酸バナジル水溶液に代えて、メタタングステン酸アンモニウム水溶液(WO<sub>3</sub>として50重量%の水溶液)23.58gを用いた以外は、実施例14と同様にして、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.4</sub>, Sr<sub>0.4</sub>, Co<sub>0.2</sub>, W<sub>0.2</sub>, O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、13.6m<sup>2</sup>/gであつた。

【0055】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと住友化学社製γ-アルミナ(A-11)100gとの混合物に水100gを加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、皿に、水で粘度調整して、ウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布

し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-16)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.135gであつた。

#### 実施例17

硝酸ランタン6水和物173.20g、硝酸ストロンチウム126.98g、硝酸コバルト6水和物276.48g及び塩化白金酸6水和物(H<sub>2</sub>, PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O)25.90gを水1000mlに溶解させて水溶液を調製した。この水溶液に十分に攪拌しながら、濃度121g/lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、液のpHを10とした。加水分解反応終了後、18時間攪拌を続けた。この後、実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.4</sub>, Sr<sub>0.4</sub>, Co<sub>0.2</sub>, Pt<sub>0.2</sub>, O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、27.6m<sup>2</sup>/gであつた。

【0056】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと住友化学社製γ-アルミナ(A-11)100gとの混合物に水100gを加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、皿に、水で粘度調整して、ウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-17)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.123gであつた。

#### 実施例18

実施例17において、塩化白金酸6水和物に代えて、硝酸ロジウム2水和物(Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O)16.25gを用いた以外は、実施例17と同様にして、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.4</sub>, Sr<sub>0.4</sub>, Co<sub>0.2</sub>, Rh<sub>0.2</sub>, O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、29.6m<sup>2</sup>/gであつた。

【0057】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと住友化学社製γ-アルミナ(A-11)100gとの混合物に水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整してウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-18)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.129gであつた。

#### 実施例19

実施例17において、塩化白金酸6水和物に代えて、塩化パラジウム(PdCl<sub>2</sub>)8.67gを用いた以外は、実施例17と同様にして、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.4</sub>, Sr<sub>0.4</sub>, Co<sub>0.2</sub>, Pd<sub>0.2</sub>, O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、28.5m<sup>2</sup>/gであつた。

【0058】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと住友化学社製γ-アルミナ(A-11)100gとの混合物に水100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整してウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布



し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-19)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.122gであつた。

#### 実施例20

実施例17において、塩化白金酸6水和物に代えて、塩化ルテニウム5水和物( $\text{RuCl}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )16.15gを用いた以外は、実施例17と同様にしてペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $25.3\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

【0059】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと住友化学社製γ-アルミナ(A-11)100gとの混合物に水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整してウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-20)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.129gであつた。

#### 実施例21

実施例4において、ペロブスカイト化合物( $\text{LaCoO}_3$ )1gと日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)100gとを用いた以外は、実施例4と同様にして、試作サンプル(A-21)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.929gであつた。

#### 実施例22

実施例4において、ペロブスカイト化合物( $\text{LaCoO}_3$ )10gと日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)100gとを用いた以外は、実施例4と同様にして、試作サンプル(A-22)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.948gであつた。

#### 実施例23

実施例4において、ペロブスカイト化合物( $\text{LaCoO}_3$ )50gと日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)100gとを用いた以外は、実施例4と同様にして、試作サンプル(A-23)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.109gであつた。

#### 実施例24

実施例4において、ペロブスカイト化合物( $\text{LaCoO}_3$ )50gと日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)50gとを用いた以外は、実施例4と同様にして、試作サンプル(A-24)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.122gであつた。

#### 実施例25

組成式 $\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y] \cdot \text{ZH}_2\text{O}$ で表わされるナトリウム型ZSM-5(日本モービル社製ZSM-5、 $\text{Y}/\text{X}=35$ )100gを0.025モル/lの $\text{TiOSO}_4$ 水溶液1リットル中に浸漬し、十分に攪拌した。

【0060】これをオートクレーブ中にて攪拌しながら、 $100^\circ\text{C}/\text{時の昇温速度で昇温し、}125^\circ\text{Cに1時$

間保持し、 $\text{TiOSO}_4$ を加水分解させて、NaをTiでイオン交換した後、濾別、水洗して、ゼオライトのケーキを得た。次いで、このケーキを乾燥した後、 $650^\circ\text{C}$ で4時間焼成して、ゼオライトを得た。このゼオライト中のTi含有量は、 $\text{TiO}_2$ として2.4重量%であつた。

【0061】このようにして得たTi-ZSM-5をH型モルデナイトに代えて用いた以外は、実施例4と同様にして、試作サンプル(A-25)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.110gであつた。

#### 実施例26

硝酸イットリウム4水和物( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )173.49gと硝酸コバルト6水和物145.52gを水500mlに溶解させて、水溶液を調製した。

【0062】この水溶液に十分に攪拌しながら、濃度121g/lの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを10とした。沈殿反応終了後、18時間攪拌を続けて、熟成を行なつた。その後、濾過、水洗、リバルブを濾液の導電率がリバルブ用水とほぼ同じになるまで繰り返した。得られた濾過ケーキを $120^\circ\text{C}$ で18時間乾燥し、次いで、 $700^\circ\text{C}$ で3時間焼成した。

【0063】得られた焼成物のX線回折の結果、ペロブスカイト結晶相が生成していることが確認された。また、この焼成物の比表面積は $18.5\text{m}^2/\text{g}$ であつた( $\text{YCoO}_3$ )。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと日本化学社製のH型モルデナイト(HM-23)100gとの混合物に水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整してウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-26)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.102gであつた。

#### 実施例27

硝酸ランタン6水和物89.5g、酢酸コバルト4水和物41.19g及び酢酸マンガン4水和物10.13gを用いて、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{LaCo}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $24.8\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

【0064】このようにして得たペロブスカイト化合物30gと住友化学社製γ-アルミナ(A-11)100gとの混合物に水を100g加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-27)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり0.106gであつた。

#### 実施例28

硝酸ランタン6水和物135.80g、硝酸イットリウム4水和物( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )108.82g、硝酸ストロンチウム41.19g、酢酸コバルト4水和物156.23g及び酢酸マンガン4水和物38.43gを用

いて、実施例26と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Y}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $20.4\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

【0065】このようにして得たペロブスカイト化合物  $30\text{ g}$ と住友化学社製 $\gamma$ -アルミナ (A-11)  $100\text{ g}$ との混合物に水を  $100\text{ g}$ 加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル (A-28) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム  $1\text{ cc}$ 当たり  $0.111\text{ g}$ であつた。

#### 実施例29

硝酸ランタン6水和物  $17.90\text{ g}$ 、硝酸イットリウム4水和物  $28.69\text{ g}$ 、硝酸セリウム6水和物 ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $35.90\text{ g}$ 及び硝酸クロム  $49.22\text{ g}$ を混合し、次いで、 $800^\circ\text{C}$ で3時間焼成した以外は、実施例26と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Y}_{0.4}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $21.6\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

【0066】このようにして得たペロブスカイト化合物  $30\text{ g}$ と日本化学社製H型モルデナイト (HM-23)  $100\text{ g}$ との混合物に水を  $100\text{ g}$ 加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル (A-29) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム  $1\text{ cc}$ 当たり  $0.098\text{ g}$ であつた。

#### 実施例30

硝酸セリウム6水和物  $70.65\text{ g}$ 、硝酸バリウム ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )  $10.63\text{ g}$ 、硝酸第二銅3水和物 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )  $24.57\text{ g}$ 及び硝酸クロム  $4.22\text{ g}$ を用いて、実施例26と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物 ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $19.3\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

【0067】このようにして得たペロブスカイト化合物  $30\text{ g}$ と日本化学社製H型モルデナイト (HM-23)  $100\text{ g}$ との混合物に水を  $100\text{ g}$ 加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル (A-30) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム  $1\text{ cc}$ 当たり  $0.126\text{ g}$ であつた。

#### 実施例31

硝酸ランタン6水和物  $72.67\text{ g}$ 、硝酸セリウム6水和物  $18.22\text{ g}$ 、酢酸マンガナ4水和物  $25.71\text{ g}$ 及び四塩化チタン水溶液 (Tiとして  $14.82\text{ g}/100\text{ ml}$ 濃度の水溶液)  $339.0\text{ ml}$ を用いて、実施例26と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $23.1\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

【0068】このようにして得たペロブスカイト化合物  $10\text{ g}$ と日本アロジル社製シリカ-アルミナ (COK-84)  $100\text{ g}$ との混合物に水を  $100\text{ g}$ 加えてスラリ

ーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル (A-31) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム  $1\text{ cc}$ 当たり  $0.095\text{ g}$ であつた。

#### 実施例32

硝酸ランタン6水和物  $101.05\text{ g}$ 、硝酸イットリウム4水和物  $80.97\text{ g}$ 、硝酸ストロンチウム  $24.69\text{ g}$ 、硝酸ニッケル6水和物 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $135.72\text{ g}$ 及び硝酸第一鉄6水和物  $33.60\text{ g}$ を混合し、実施例26と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Y}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $24.0\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

【0069】このようにして得たペロブスカイト化合物  $30\text{ g}$ と住友化学社製 $\gamma$ -アルミナ (A-11)  $100\text{ g}$ との混合物に水を  $100\text{ g}$ 加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル (A-32) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム  $1\text{ cc}$ 当たり  $0.099\text{ g}$ であつた。

#### 実施例33

硝酸ランタン6水和物  $151.58\text{ g}$ 、硝酸イットリウム4水和物  $40.49\text{ g}$ 、硝酸銀  $19.82\text{ g}$ 、硝酸第二銅3水和物  $112.77\text{ g}$ 及び硝酸ジルコニウム5水和物 ( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  $69.87\text{ g}$ を混合し、実施例26と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{Ag}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $17.8\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

【0070】このようにして得たペロブスカイト化合物  $30\text{ g}$ と、水酸化ジルコニウムを  $600^\circ\text{C}$ で3時間焼成して得た酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ 、比表面積  $148.3\text{ m}^2/\text{g}$ )  $100\text{ g}$ との混合物に水を  $100\text{ g}$ 加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル (A-33) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム  $1\text{ cc}$ 当たり  $0.094\text{ g}$ であつた。

#### 実施例34

(ペロブスカイト化合物の調製) 硝酸セリウム6水和物  $44.16\text{ g}$ 、硝酸イットリウム4水和物  $35.29\text{ g}$ 、硝酸ストロンチウム  $10.76\text{ g}$ 及び硝酸第一鉄6水和物  $58.57\text{ g}$ を  $500\text{ ml}$ の水に溶解させて水溶液を調製した。この水溶液に十分に攪拌しながら、濃度  $121\text{ g}/1$ の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、液のpHを10とした。沈殿反応終了後、18時間攪拌を続け、熟成を行なつた。その後、濾過、水洗、リバルブを濾液の導電率がリバルブ用水とほぼ同じになるまで繰り返した後、得られた濾過ケーキを  $120^\circ\text{C}$ で18時間乾燥させた。

【0071】この乾燥物を粉碎し、これにシユウ酸バナジル水溶液 (Vとして  $100\text{ g}/1$ 濃度の水溶液)  $25.90\text{ ml}$ を加え、十分に混練した後、蒸発乾固させ、 $120^\circ\text{C}$ で18時間乾燥させ、次いで、 $850^\circ\text{C}$ で3時間焼成して、ペロブスカイト化合物 ( $\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.4}\text{Sr}$

0.2 Fe<sub>0.8</sub> V<sub>0.2</sub> O<sub>3</sub> )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、13.7 m<sup>2</sup>/gであつた。

(シリカ-ジルコニアの調製) 日産化学社製のシリカゾルO型 (SiO<sub>2</sub> として20重量%濃度) 100.0 gと塩化ジルコニウム (ZrCl<sub>4</sub> ) 97.20 gを攪拌しながら、十分に混合し、水にて総量を500 mlとした。この液に121 g/l濃度の水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、pHを10とした。沈殿反応終了後、18時間攪拌を続け、その後、濾過、水洗、リバルブを繰り返して、濾過ケーキを得た。この濾過ケーキを120℃で18時間乾燥し、3時間焼成した。得られたシリカ-ジルコニアの比表面積は297 m<sup>2</sup>/gであつた。

【0072】このようにして得たペロブスカイト化合物30 gと上記シリカ-ジルコニア100 gとの混合物に水を100 g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整して、ウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル (A-34) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc当たり0.124 gであつた。

#### 実施例35

硝酸ランタン6水和物173.20 g、硝酸ストロンチウム126.98 g、硝酸第二銅3水和物276.48 g及び塩化白金酸6水和物25.90 gを水1000 mlの水に溶解させて水溶液を調製した。この水溶液に十分に攪拌しながら、濃度121 g/lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、液のpHを10とした。加水分解反応終了後、18時間攪拌を続け、熟成を行なつた。この後、実施例26と同様にして、ペロブスカイト化合物 (La<sub>0.8</sub> Sr<sub>0.2</sub> Cu<sub>0.8</sub> Pt<sub>0.2</sub> O<sub>3</sub> )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、27.6 m<sup>2</sup>/gであつた。

【0073】このようにして得たペロブスカイト化合物30 gと日本化学社製のH型モルデナイト (HM-23) 100 gとの混合物に水を100 g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整してウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル (A-35) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc当たり0.123 gであつた。

#### 実施例36

組成式 Na<sub>x</sub> [ (AlO<sub>2</sub> )<sub>x</sub> · (SiO<sub>2</sub> )<sub>y</sub> ] · Z H<sub>2</sub> Oで表わされるナトリウム型モルデナイトの市販品 (日本モービル社製ZSM-5、Y/X=35) 100 gを0.025モル/lのTiOSO<sub>4</sub>水溶液1リットル中に浸漬し、十分に攪拌した。

【0074】これをオートクレーブ中にて攪拌しながら、100℃/時の昇温速度で昇温し、125℃に1時間保持し、TiOSO<sub>4</sub>を加水分解させて、NaをTiでイオン交換した後、濾別、水洗して、ゼオライトのケーキを得た。次いで、このケーキを乾燥した後、650

℃で4時間焼成して、ゼオライトを得た。このゼオライト中のTi含有量は、TiO<sub>2</sub>として2.4重量%であつた。

【0075】このようにして得たTi-ZSM-5をH型モルデナイトに代えて用いた以外は、実施例26と同様にして、試作サンプル (A-36) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc当たり0.116 gであつた。

#### 実施例37

(ペロブスカイト化合物の調製) 硝酸ランタン6水和物72.67 g、硝酸カリウム (KNO<sub>3</sub> ) 4.24 g、酢酸マンガン4水和物50.39 g及び硝酸ロジウム2水和物 (Rh (NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub> O) 1.36 gを水250 mlに溶解させて水溶液を調製した。この水溶液をヤマト科学社製のスプレードライヤー「バルビスGB22」にて蒸発乾固させ、これを700℃で3時間焼成して、ペロブスカイト化合物 (La<sub>0.8</sub> K<sub>0.2</sub> Mn<sub>0.8</sub> Rh<sub>0.2</sub> O<sub>3</sub> )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は18.3 m<sup>2</sup>/gであつた。

(H-Feシリケートの調製) 攪拌しながら、50%シリカゾル162 gと水500 gとの混合物に、先ず、硝酸第二鉄9.23 g (Si/Fe原子比60) を水200 gに溶解させた水溶液を、次いで、水酸化カリウム22.26 gを水200 gに溶解させた水溶液を、それぞれ約30分かけて滴下混合した。

【0076】これに臭化テトラプロピルアンモニウム35.19 gを溶解混合させた。この混合物をオートクレーブに仕込み、160℃で16時間攪拌混合した。反応生成物を濾過分離後、水洗、乾燥し、更に、500℃で3時間、空気中にて焼成して、ZSM-5型のFeシリケート (K交換体) を得た。このFeシリケート30 gを濃度0.5モル/リットルの硝酸アンモニウム水溶液500 mlに加え、60℃の油浴上で3時間攪拌した後、濾過分離した。この操作を3回繰り返した後、濾過分離物を水洗乾燥し、更に、500℃で3時間、空気中にて焼成して、プロトン型Feシリケート (H-Feシリケート) を得た。

【0077】このようにして得たペロブスカイト化合物45 gと上記H-Feシリケート55 gとの混合物に水を100 g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整してウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル (A-37) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc当たり0.179 gであつた。

#### 実施例38

硝酸ランタン6水和物72.67 g、硝酸ナトリウム (NaNO<sub>3</sub> ) 1.58 g及び硝酸コバルト6水和物54.27 gを水250 mlに溶解させて水溶液を調製した。この後、実施例37と同様にして、ペロブスカイト化合物 (La<sub>0.8</sub> Na<sub>0.2</sub> CoO<sub>3</sub> )を得た。このペロブスカ

イト化合物の比表面積は $13.5\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

【0078】このようにして得たペロブスカイト化合物40gと日本化学社製のH型モルデナイト(HM-23)60gとの混合物に水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整してウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-38)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり $0.153\text{ g}$ であつた。

#### 実施例39

硝酸ランタン6水和物 $72.67\text{ g}$ 、硝酸ビスマス5水和物( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) $9.05\text{ g}$ 、硝酸リチウム( $\text{LiNO}_3$ ) $7.71\text{ g}$ 及び塩化白金酸6水和物 $38.63\text{ g}$ を水500mlに溶解させて水溶液を調製した。この後、実施例37と同様にして、ペロブスカイト化合物( $\text{La}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{O}$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は $20.7\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

(La-シリケートの調製) 実施例37のH-Feシリケートの調製において、硝酸第二鉄に代えて、硝酸ランタン $11.27\text{ g}$ (Si/La原子比=30)を用いた以外は、実施例37と同様にして、H-Laシリケートを調製した。

【0079】このようにして得たペロブスカイト化合物25gと上記H-Laシリケート75gとの混合物に水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整してウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-39)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり $0.174\text{ g}$ であつた。

#### 実施例40

硝酸ランタン6水和物 $72.67\text{ g}$ 、硝酸トリウム4水和物( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) $10.30\text{ g}$ 、硝酸第二銅3水和物 $4.50\text{ g}$ 、硝酸第二鉄6水和物 $48.33\text{ g}$ 及び日本化学社製のH型モルデナイト(HM-23)66gからなる混合物に水300mlを加え、十分に攪拌混合した。

【0080】得られたスラリーを実施例37と同じスプレードライヤーにて蒸発乾固させ、 $800^\circ\text{C}$ で3時間焼成した。得られた焼成物の比表面積は $241.3\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。この焼成物100gに水100gを加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整してウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-40)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり $0.135\text{ g}$ であつた。

#### 実施例41

硝酸ランタン6水和物 $72.67\text{ g}$ 、硝酸第二銅3水和物 $32.44\text{ g}$ 及び酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) $7.42\text{ g}$ からなる混合物に水250mlを加え、十分に攪拌混合し

た。

【0081】得られたスラリーを実施例37と同じスプレードライヤーにて蒸発乾固させ、 $800^\circ\text{C}$ で3時間焼成して、ペロブスカイト化合物( $\text{LaCu}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{O}$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は $9.2\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。このようにして得たペロブスカイト化合物40gと日本化学社製のH型モルデナイト(HM-23)60gとの混合物に水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整してウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-41)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり $0.186\text{ g}$ であつた。

#### 実施例42

塩化プラセオジム7水和物( $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) $224.02\text{ g}$ 、硝酸鉛 $132.48\text{ g}$ 及び酢酸マンガ4水和物 $245.09\text{ g}$ を水500mlに溶解させて、水溶液を調製した。

【0082】この水溶液に十分に攪拌しながら、濃度 $121\text{ g/l}$ の水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを10とした。沈殿反応終了後、18時間攪拌を続けて、熟成を行なつた。その後、濾過、水洗、リバルブを濾液の導電率がリバルブ用水とほぼ同じになるまで繰り返した。得られた濾過ケーキを $120^\circ\text{C}$ で18時間乾燥し、次いで、 $700^\circ\text{C}$ で3時間焼成した。

【0083】得られた焼成物のX線回折の結果、ペロブスカイト結晶相が生成していることが確認された。また、この焼成物のBET法による比表面積は $25.9\text{ m}^2/\text{g}$ であつた( $\text{Pr}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{MnO}_3$ )。このようにして得たペロブスカイト化合物40gと日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)60gとの混合物に水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、更に、水で粘度調整してウオツシユコート用スラリーを得た。このスラリーをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-42)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり $0.118\text{ g}$ であつた。

#### 実施例43

硝酸ネオジム6水和物( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) $263.01\text{ g}$ 、硝酸鉛 $132.48\text{ g}$ 及び酢酸マンガ4水和物 $245.09\text{ g}$ を用いて、実施例42と同様にして、ペロブスカイト化合物( $\text{Nd}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{MnO}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は $30.7\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

【0084】このようにして得たペロブスカイト化合物40gと日本化学社製H型モルデナイト(HM-23)60gとの混合物に水を100g加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル(A-43)を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1cc当たり $0.133\text{ g}$ であつた。

#### 実施例44

硝酸ガドリニウム6水和物 ( $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) 270.82 g、硝酸鉛 132.48 g 及び酢酸マンガン4水和物 245.09 g を混合し、次いで、700℃で3時間焼成した以外は、実施例42と同様にして、ペロブスカイト化合物 ( $Gd_{0.8}Pb_{0.2}MnO_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は  $24.2 m^2/g$  であった。

【0085】このようにして得たペロブスカイト化合物 40 g と日本化学社製H型モルデナイト (HM-23) 60 g との混合物に水を100 g 加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル (A-44) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc 当たり 0.127 g であった。

#### 実施例45

硝酸サマリウム6水和物 ( $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) 230.97 g、硝酸コバルト6水和物 291.03 g とを混合し、次いで、800℃で3時間焼成した以外は、実施例42と同様にして、ペロブスカイト化合物 ( $SmCoO_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は  $16.4 m^2/g$  であった。

【0086】このようにして得たペロブスカイト化合物 40 g と日本化学社製H型モルデナイト (HM-23) 60 g との混合物に水を100 g 加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル (A-45) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc 当たり 0.112 g であった。

#### 実施例46

硝酸ユウロビウム6水和物 ( $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) 354.68 g、硝酸バリウム 52.27 g 及び硝酸コバルト6水和物 291.03 g を用い、実施例45と同様にして、ペロブスカイト化合物 ( $Eu_{0.8}Ba_{0.2}CoO_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は  $18.5 m^2/g$  であった。

【0087】このようにして得たペロブスカイト化合物 30 g と日本化学社製H型モルデナイト (HM-23)

100 g との混合物に水を100 g 加えてスラリーを得、これをハニカムに塗布し、触媒を担持させて、試作サンプル (A-46) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc 当たり 0.119 g であった。

#### 比較例1

実施例1において活性酸化チタンを使用せず、ペロブスカイト化合物 ( $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Mn_{0.2}O_3$ ) のみを用いてウオツシユコート用スラリーを得、その他は実施例1と同様にして、1.25 mm ピッチのハニカム形状の比較サンプル (B-1) を得た。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc 当たり 0.132 g であった。

#### 比較例2

日本モービル社製のナトリウム型モルデナイト ( $SiO_2/Al_2O_3$  のモル比=3/4) を、実施例2と同様の方法により処理して、比較サンプル (B-2) を得た (H型ZSM-5)。このときの触媒の担持量は、ハニカム1 cc 当たり 0.128 g であった。

#### (2) 評価試験

上記サンプル (A-1) ~ (A-46) 並びに比較サンプル (B-1) 及び (B-2) について、下記の試験条件により窒素酸化物含有ガスの窒素酸化物接触還元を行い、窒素酸化物の  $N_2$  への転化率を、ガスクロマトグラフ法により  $N_2$  を定量して算出した。

#### (試験条件)

(1) ガス組成 NO 1 容量%

$O_2$  10 容量%

還元剤 1 容量%

He 残部

(2) 空間速度 20000 (1/Hr)

(3) 反応温度 300℃、400℃、500℃又は600℃

結果を表1~表4に示す。

【0088】

【表1】

| 触媒   | 還 元 剤       | 窒素転換率 (%) |       |       |       |
|------|-------------|-----------|-------|-------|-------|
|      |             | 300°C     | 400°C | 500°C | 600°C |
| A- 1 | プロパン        | 87.1      | 96.9  | 88.6  | 64.4  |
|      | プロピレン       | 98.4      | 95.2  | 78.6  | 41.5  |
|      | 1,3-ブタジエン   | 95.6      | 92.0  | 78.0  | 32.3  |
|      | エタノール       | 96.1      | 90.3  | 45.8  | 26.6  |
| A- 2 | プロパン        | 75.0      | 89.7  | 83.4  | 64.4  |
| A- 3 | プロパン        | 67.4      | 75.7  | 87.8  | 75.0  |
| A- 4 | プロパン        | 96.1      | 98.3  | 92.5  | 72.0  |
|      | イソブタン       | 92.6      | 97.7  | 90.0  | 68.4  |
|      | プロピレン       | 100       | 99.2  | 84.6  | 73.8  |
|      | trans-2-ブテン | 97.3      | 94.1  | 80.2  | 61.5  |
| A- 5 | プロパン        | 82.8      | 91.1  | 79.1  | 63.2  |
| A- 6 | プロパン        | 51.5      | 78.1  | 85.1  | 72.5  |
| A- 7 | プロパン        | 63.9      | 91.3  | 82.8  | 72.7  |
|      | 2-ブタノール     | 94.8      | 84.4  | 61.9  | 32.6  |
| A- 8 | プロパン        | 90.4      | 95.6  | 86.6  | 78.1  |
| A- 9 | プロパン        | 90.9      | 92.5  | 86.4  | 67.6  |
| A-10 | プロパン        | 92.3      | 94.3  | 78.2  | 64.0  |
| A-11 | シクロブタン      | 98.4      | 91.1  | 87.0  | 78.7  |
|      | エチレングリコール   | 99.1      | 88.9  | 66.4  | 50.6  |

| 触媒   | 還 元 剤    | 窒素転換率 (%) |      |      |      |
|------|----------|-----------|------|------|------|
|      |          | 300℃      | 400℃ | 500℃ | 600℃ |
| A-12 | プロパン     | 94.2      | 94.7 | 88.0 | 71.1 |
| A-13 | プロパン     | 84.3      | 95.0 | 82.7 | 64.7 |
| A-14 | プロパン     | 72.4      | 88.1 | 92.2 | 88.7 |
|      | プロピレン    | 90.5      | 98.7 | 86.8 | 62.8 |
|      | 1-プロパノール | 95.2      | 87.8 | 74.0 | 41.5 |
| B- 1 | プロパン     | 0         | 0    | 0    | 0    |
| B- 2 | プロパン     | 8.4       | 13.7 | 21.1 | 18.6 |
| A-15 | プロパン     | 91.0      | 84.3 | 69.3 | 49.1 |
| A-16 | プロパン     | 94.2      | 87.5 | 55.2 | 39.9 |
| A-17 | プロパン     | 90.3      | 89.4 | 74.8 | 54.6 |
| A-18 | プロパン     | 92.9      | 84.8 | 54.7 | 43.2 |
| A-19 | プロピレン    | 89.4      | 81.2 | 68.1 | 43.5 |
| A-20 | プロパン     | 91.3      | 86.5 | 62.8 | 36.7 |
| A-21 | プロピレン    | 71.5      | 78.9 | 67.3 | 42.0 |
| A-22 | プロピレン    | 92.6      | 86.8 | 77.2 | 63.4 |
| A-23 | プロピレン    | 99.2      | 98.4 | 87.6 | 69.8 |
| A-24 | プロピレン    | 94.1      | 88.5 | 70.0 | 44.9 |
| A-25 | プロピレン    | 99.1      | 97.2 | 83.7 | 65.4 |

【0090】

【表3】

| 触媒   | 還 元 剤       | 窒素転換率 (%) |       |       |       |
|------|-------------|-----------|-------|-------|-------|
|      |             | 300°C     | 400°C | 500°C | 600°C |
| A-26 | プロパン        | 84.9      | 93.5  | 85.1  | 61.2  |
|      | プロピレン       | 97.2      | 93.8  | 77.0  | 39.4  |
|      | 1,3-ブタジエン   | 93.8      | 91.1  | 76.2  | 30.5  |
|      | エタノール       | 95.2      | 88.9  | 44.3  | 20.8  |
| A-27 | プロパン        | 78.7      | 92.4  | 86.2  | 67.0  |
| A-28 | プロパン        | 75.1      | 91.6  | 83.3  | 62.9  |
| A-29 | プロパン        | 69.5      | 90.2  | 81.1  | 54.7  |
|      | イソブタン       | 74.8      | 93.0  | 85.5  | 48.6  |
|      | プロピレン       | 77.2      | 95.8  | 79.4  | 23.1  |
|      | trans-2-ブテン | 95.3      | 82.6  | 55.6  | 16.0  |
| A-30 | プロパン        | 53.1      | 85.2  | 81.4  | 52.5  |
| A-31 | プロパン        | 52.3      | 78.9  | 83.5  | 60.9  |
| A-32 | プロパン        | 71.4      | 90.8  | 88.3  | 64.1  |
| A-32 | 2-ブタノール     | 92.3      | 74.9  | 54.5  | 25.3  |
| A-33 | プロパン        | 68.2      | 82.0  | 79.8  | 46.7  |
| A-34 | プロパン        | 74.9      | 86.2  | 79.7  | 48.3  |
| A-35 | プロパン        | 93.1      | 90.2  | 73.9  | 52.6  |

【0091】

【表4】



| 触媒   | 還元剤       | 窒素転換率 (%) |       |       |       |
|------|-----------|-----------|-------|-------|-------|
|      |           | 300°C     | 400°C | 500°C | 600°C |
| A-36 | シクロブタン    | 92.0      | 91.1  | 74.2  | 48.9  |
|      | エチレングリコール | 93.6      | 87.4  | 52.7  | 20.0  |
| A-37 | プロパン      | 61.0      | 64.4  | 36.9  | 28.6  |
| A-38 | プロピレン     | 73.1      | 89.2  | 64.5  | 33.4  |
| A-39 | プロピレン     | 78.4      | 59.9  | 23.6  | 10.8  |
| A-40 | プロピレン     | 57.9      | 60.4  | 49.8  | 22.5  |
| A-41 | プロピレン     | 42.7      | 53.7  | 31.7  | 29.2  |
| A-42 | プロピレン     | 98.5      | 94.8  | 78.2  | 44.3  |
| A-43 | プロピレン     | 99.6      | 96.3  | 81.1  | 49.4  |
| A-44 | プロピレン     | 97.1      | 93.3  | 76.4  | 38.6  |
| A-45 | プロピレン     | 95.0      | 91.2  | 72.6  | 34.3  |
| A-46 | プロピレン     | 95.7      | 91.6  | 72.5  | 33.0  |

【0092】表1～表4に示す結果から明らかなように、本発明による触媒（試作サンプル（A-1）～（A-46））は、いずれも窒素酸化物の窒素への転換率が高いのに対して、比較触媒（比較サンプル（B-1）及び（B-2））は、総じて、その窒素への転換率が低い。

\*

\*【0093】

【発明の効果】以上に詳細に説明したように、本発明による炭化水素や含酸素化合物を還元剤として使用する窒素酸化物接触還元用触媒は、酸素の共存下において、排ガス中の窒素酸化物を効率よく接触還元することができ

\*る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 23/78

A 8017-4G

23/80

A 8017-4G

23/84

A 8017-4G

23/85

A 8017-4G

23/89

A 8017-4G

29/00

A 7038-4G

29/04

A 7038-4G

29/18

A 7038-4G

29/28

A 7038-4G

(71)出願人 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西1丁1番23号

(74)上記2名の代理人 弁理士 牧野 逸郎

(72)発明者 仲辻 忠夫

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 清水 宏益

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 安川 律  
大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業  
株式会社中央研究所内

(72)発明者 菅沼 藤夫  
埼玉県北葛飾郡庄和町新宿新田228-16

(72)発明者 北爪 章博  
埼玉県北葛飾郡杉戸町杉戸2-15-36

(72)発明者 土田 裕志  
神奈川県川崎市川崎区京町2-24-6

(72)発明者 伊藤 建彦  
茨城県つくば市東1-1 工業技術院化学  
技術研究所内

(72)発明者 浜田 秀昭  
茨城県つくば市東1-1 工業技術院化学  
技術研究所内